

CONDUCTIVE FILLER AND CONDUCTIVE SILICONE COMPOSITION

Patent number: JP8302196
Publication date: 1996-11-19
Inventor: FUJIKI HIRONAO; HARA HIROYASU
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08L83/04; C08K3/00; C08K3/08; C08K9/06; H01B1/00; H01B1/22
- european:
Application number: JP19950134814 19950508
Priority number(s): JP19950134814 19950508

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8302196

PURPOSE: To improve the conductivity without detriment to the curability, physical characteristics and thermal characteristics by blending a silicone composition with silver particles or silver-coated particles having a surface treated with a silicone compound. **CONSTITUTION:** Flaky, spherical or arborescent silver particles or silver-coated other conductive or nonconductive particles having a diameter or maximum length of 0.1-100 μ m are subjected to surface treatment with a noncurable liquid silicone compound having a viscosity at 25 deg.C of 10-100,000cP to give a conductive filler. A curable or noncurable silicone composition is mixed with this filler in an amount of 0.1-95wt.% based on the total weight of the mixture to give a conductive silicone composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-302196

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R X		C 0 8 L 83/04	L R X
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
3/08			3/08	
9/06	K C Q		9/06	K C Q
H 0 1 B 1/00		7244-5L	H 0 1 B 1/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-134814

(22) 出願日 平成7年(1995)5月8日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 藤木 弘直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 原 寛保

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 導電性充填材及び導電性シリコン組成物

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも1個のヒドロシリル基を有するシリコン化合物により表面処理された銀粒子又は銀被覆粒子からなる導電性充填材。

【効果】 本発明の導電性充填材は、シリコン組成物などに配合した場合、優れた流動性、硬化性、導電性、耐熱性を与え、耐熱性の良好な導電性樹脂を得るための出発原料として非常に有用である。また、かかる導電性充填材を配合したシリコン組成物は、耐熱性の良好な導電性材料として有用である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン化合物により表面処理された銀粒子又は銀被覆粒子からなる導電性充填材。

【請求項 2】 シリコン化合物が、少なくとも 1 個のヒドロシル基を有するシリコン化合物である請求項 1 記載の導電性充填材。

【請求項 3】 銀粒子又は銀被覆粒子がフレーク状である請求項 1 又は 2 記載の導電性充填材。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載の導電性充填材を配合してなる導電性シリコン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、樹脂などに導電性を付与する充填材及び導電性を有する硬化性シリコン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】樹脂組成物にカーボンブラック又は金、銀のような金属粒子の微細に粉砕された導電性充填材を加えることにより、種々の有機珪素樹脂、その他の有機樹脂に導電性を与えることは公知である。

【0003】従来、導電性を有する樹脂ペーストの代表的なものとして、エポキシ系、ポリイミド系の導電性接着剤などが市販されている。これらの接着剤に充填されている導電性物質は環境安定性の面から銀粒子が多用されており、その形状はフレーク状或いは球状、樹枝などの材料が使用されていることが多い。中でもフレーク状の粒子が導電性発現に有効であることが知られているが、これらは微細に分割された導電性粒子を形成するために銀を加工し、加工の際に酸化防止及び凝集防止を目的としてステアリン酸のような高級脂肪酸を使用しており、結果として銀粒子の表面が高級脂肪酸で被覆又は処理されている。実際、いくつかのメーカーから商業的に入手できるフレーク状銀粉は高級脂肪酸により被覆又は処理されており、これらの銀粒子はこの処理によって樹脂への分散がよくなり、導電性樹脂に広く利用されている。

【0004】しかしながら、上記銀粒子を用いたエポキシ系或いはポリイミド系樹脂接着剤は弾性率が高く、熱膨張等による歪みを解消できないという難点があり、最近の精密化された部品、回路の用途には十分な信頼性を得る材料とはなっていない。

【0005】この点につき更に詳述すると、通常、銀粒子は種々の方法で得ることが可能である。例えば高純度球状銀を得るにはアトマイズ法が適しており、電解法によって樹枝状銀を得ることもできる。経済的には還元法により銀粒子を得ることが生産性、品質安定性の点から適しているが、イオン性不純物の残量などが大きいなどの欠点がある。一方、導電性材料に充填される銀粉としては、フレーク状の銀粉を使用することが有効であるこ

2

とが知られているが、これはアトマイズ法、還元法等で得られた銀粉をスタンプミル、ボールミル、撈拌ミル、流体エネルギーミル等の機械的粉砕法によって得ることができる。この際、フレーク同士の再結合、或いは樹脂バインダーに混合した場合の沈降体積を防止する目的で高級脂肪酸を被覆していることが多い。

【0006】これら高級脂肪酸を被覆した銀粒子は、シリコン系組成物に充填した場合、例えばシリコン組成物の硬化系がヒドロシル化反応（付加反応）によるものである場合には、白金系触媒の存在下ヒドロシル基と高級脂肪酸のカルボン酸基とが脱水素反応を起こし、発泡、硬化阻害をもたらす、組成物の硬化性や硬化物の物理的特性（硬さ、強度等）が非常に不安定となる問題等がある。また、硬化物の耐熱性についても、高級脂肪酸の劣化により、シリコンゴム本来の耐熱性が失われてしまう。一方、硬化系が縮合反応（例えば脱アルコール硬化型）である場合にも、高級脂肪酸の脂肪酸基がアルコキシ基等と脱アルコール反応を起こし、硬化遅延或いは阻害をもたらす。また、シリコン組成物に対する充填量も低下し、導電性或いは熱伝導性に優れた材料を得ることが難しくなる。更には、高温に曝露した場合、有機物の熱劣化により揮発物などが多く揮散し、周囲を汚染する等の問題点を生じている。

【0007】一方、これらの問題を解決する手段として、耐熱性が良好であり、熱膨張等にかかわる歪みを低減できる材料の提案が行われている。例えば、特公平 6-42616 号公報は水晶振動子の固定にシリコン変性樹脂に薄片（フレーク状）銀粉を 60～80 重量%含有させた材料を用いることで衝撃性が改善されることを開示されている。また、特公平 5-230373 号公報にはシリコンエラストマー、樹脂、ゲルにエステル化された脂肪酸で被覆され、微細に分割された銀粒子を高配合量で含む組成物が提案され、高温での長期の曝露によって導電性の変化が少ないことを教示している。しかしながら、これらの提案においても、シリコン系組成物の硬化性や高温に曝した場合の有機物の揮発の問題などが解決されておらず、上記用途等に対してはやはり十分な信頼性を有していない。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、応力による歪みの緩和が可能であり、高温で曝露された場合の導電性の安定を図ることができると共に、シリコン樹脂、エラストマー、ゲル、接着剤、グリースなどのシリコン組成物に配合した場合にその組成物の硬化性、物理的特性、及び熱的特性を損なうことなく、高い導電性を付与する導電性充填材、及びこの充填材が配合された導電性シリコン組成物、例えば硬化してシリコン樹脂、シリコンゴム、シリコンゲル、シリコン接着剤等を与える硬化性組成物やシリコングリース、増粘剤等の非硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、銀粒子、特に銀粒子をフレーク状に加工する際に、シリコン化合物（即ち、オルガノ（ポリ）シロキサン化合物）、好ましくは少なくとも1個のヒドロシリル基（ Si-H 基）を有するシリコン化合物で表面処理した場合、従来の表面処理目的であるフレーク同士の再結合、或いは樹脂バインダーに混合した場合の沈降体積を防止できるのみならず、シリコン組成物への銀粒子の高充填が可能になり、また応力による歪みの緩和が可能であり、高温で曝露された場合の導電性の安定を図ることができ、更に、発泡、硬化遅延、物理特性の安定化に卓効があることを見出した。更に驚くべきことには、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物を用いた場合、更に硬化性の改善が見られる他、シリコン組成物への更なる高充填、イオン性不純物の低下など、シリコン組成物充填用の銀粒子として好適な材料を得ることが可能となること、また、シリコン処理剤は高級脂肪酸よりも温度による粘度変化が小さいため、銀粒子形状加工工程の作業がし易い面でも有利であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】従って、本発明は、シリコン化合物により表面処理された銀粒子又は銀被覆粒子からなる導電性充填材、及びこの導電性充填材を配合してなる導電性シリコン組成物を提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のシリコン化合物で表面処理される銀粒子としてはフレーク状、球状、樹枝状等の銀粒子が用いられ、また銅、ニッケル、カーボン、グラファイト等の導電性粒子やマイカ、ガラス、有機ポリマー等の非導電性粒子の上に銀被覆を施した粒子も使用し得る。この場合、粒子形状はフレーク状が好ましい。また、粒子の大きさとしては、その直径又は最大長さとして0.1~100 μm 、特に0.5~10 μm 程度であることが好ましい。

【0012】一方、上記表面処理に用いられるシリコン化合物は、非硬化性の液状シリコン化合物であることが好ましく、作業性の面から、25℃における粘度が10~100,000cP、更に好適には100~100,000cPであることが望ましい。このシリコン化合物は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状構造の樹脂状物のいずれでもよく、特に構造の規定はなく、例えば

$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ 単位

$[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]$ 単位

$[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{O}]$ 単位

$[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{O}]$ 単位

$[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ 単位

$[\text{SiH}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}]$ 単位

$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}_{1/2}]$ 単位

$[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{3/2}]$ 単位

等の1種又は2種以上を含むことが可能であり、特に Si-H 基を有する単位を含有することが好ましい。

【0013】好適には下記一般組成式

$\text{R}', \text{R}'', \text{Si}(\text{C}_{1-10})_{x+y}/2$

で示されるものを用いることができる。ここで、 R' は水素原子又は水酸基である。 R'' は非置換又は置換の一価炭化水素基で、これを例示するとメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のラルキル基並びにこれらの基の水素原子の一部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子やシアノ基等で置換したクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の通常炭素数1~12、好ましくは1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基が挙げられる。 x, y は $0 \leq x \leq 1$ 、 $0.8 < y \leq 3$ 、 $0.8 < x+y \leq 3$ 、好ましくは $0.001 \leq x \leq 1$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.3$ 、 $1.5 \leq x+y \leq 2.4$ である。

【0014】この場合、シリコン化合物として、ボールミル操作などの機械的な粉碎工程に適当な粘度に調整するため粘度の異なる処理剤を用いて調整してもよい。また、シリコン化合物（即ち、オルガノ（ポリ）シロキサン化合物）には、シラノール基、ビニル基等のシリコン硬化性官能基を含有させることも可能である。

【0015】上記シリコン化合物で銀又は銀被覆粒子を表面処理する方法としては、脂肪酸又は他の材料の従来の被膜を銀製品に適用するのに用いたと同じ方法を用いて適用し得る。例えば、粒子がボールミル操作で形成されるフレークの形をしているときは、シリコン化合物の被膜はボールミル操作の間に適用し得る。

【0016】本発明の上記表面処理され、シリコン化合物で被覆された銀又は銀被覆粒子からなる導電性充填材は、各種有機樹脂組成物中に配合、充填されるが、特に硬化性又は非硬化性シリコン組成物に対する導電性充填材として好適に用いられる。この場合、この硬化性シリコン組成物の硬化機構は、組成物に要求される特性に応じて選ぶことが可能である。例えば液状シリコンゴムの硬化機構として代表的な、縮合硬化型、付加硬化型のいずれの硬化機構に用いても、発泡の問題やその硬化を阻害することなく、硬化物の耐熱性もシリコンゴム本来の耐熱性を維持することが可能となる。なお、硬化性又は非硬化性シリコン組成物としては、シリコン樹脂、エラストマー、ゲル、接着剤、グリースなどのいずれの形態であってもよい。

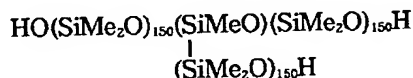
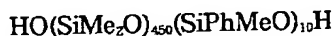
50 【0017】このようなシリコン組成物に対する本発

明の導電性充填材の配合量は適宜選定され、通常組成物中0.1~95重量%、好ましくは1~95重量%。更に好ましくは10~95重量%の範囲で必要とする導電性を与えるように配合する。即ち、従来の銀導電性充填材は多くともその充填量が80重量%程度に限定されることは特公平6-42616号公報、特開平5-230373号公報にも示されているとおりであるが、本発明の導電性充填材は95重量%までの高充填が可能となり、熱伝導・電気伝導性に優れた組成物を得ることができるという特異性を有している。この場合、シリコーン組成物に最高の導電性を与えるためには、組成物中の本発明充填材の濃度は、この組成物を調製し、望みの方法で加工し得る最高値であり、本発明の場合には95重量%までの充填材を含む。95重量%を超えると粘度が高くなりすぎ、組成物の取り扱い性が低下する場合が生じる。

【0018】ここで、シリコーン組成物について更に詳述すると、本発明の導電性充填材を縮合硬化型液状シリコーンゴム組成物に使用する場合、シラノール基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性を有する有機ケイ素化合物、硬化触媒が必須成分であり、この組成物に上記*



【0020】式中、 R^1 は炭素数1~10、好ましくは脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1~8の置換又は非置換の一価炭化水素基で、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラールキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子やシアノ基などで置換したクロロメチル基、クロ※



【0024】上記オルガノポリシロキサンは、所望のオルガノシクロポリシロキサン又はオルガノポリシロキサンオリゴマーを原料としてアルカリ又は酸触媒による平衡化反応を行うことによって製造することができる。

【0025】第二成分の加水分解性を有する有機ケイ素化合物は、架橋剤として機能し、第一成分のオルガノボ

*充填材を配合することになる。

【0019】この場合、シラノール基含有オルガノポリシロキサンは、直鎖状、分岐状のどちらでもよく、通常は分子鎖の主鎖部分がジオルガノシロキサン単位の繰返しからなり、分子鎖末端がジオルガノヒドロキシシロキシ基及び/又はトリオルガノシロキシ基で封鎖されているものが一般的であるが、これはまた主鎖部分の一部に分岐状の構造（即ち、モノオルガノシロキシ単位或いは SiO_2 単位）を含んだものであってもよい。また、ヒドロキシ基は分子鎖末端のケイ素原子に結合したものであっても、分子鎖途中のケイ素原子に結合したものであってもよいが、組成物の硬化速度、ゲル硬化物の物性等の点から少なくとも分子鎖末端のケイ素原子に結合したヒドロキシ基を有するものであることが好ましい。また、粘度は特に限定されないが、作業性の面から25℃での粘度が好適には10~1,000,000cP、更に好適には100~10,000cPである。このシラノール基含有オルガノポリシロキサンとしては、下記一般組成式(1)で示され、分子鎖末端に少なくとも1個、好ましくは1~5個、特に2~4個の水酸基を有するものが好適に用いられる。

... (1)

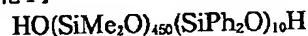
※ロプロピル基、プロモエチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。

【0021】また、 a は1.8≤ a ≤2.2、好ましくは1.9≤ a ≤2.1、特に1.95≤ a ≤2.0の正数であり、 b は0< b ≤0.06、好ましくは0.001≤ b ≤0.02、特に0.001≤ b ≤0.01の正数であり、 $a+b$ は1.8< $a+b$ ≤2.26、好ましくは1.9≤ $a+b$ ≤2.22の正数である。

【0022】上記オルガノポリシロキサンとして具体的には、下記の化合物が例示される。なお、下記例において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す（以下、同様）。

【0023】

【化1】

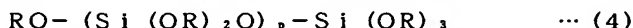
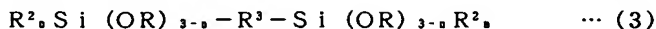


リシロキサン又は水分と反応した後に第一成分のオルガノポリシロキサンと反応して三次元架橋を形成する。

【0026】上記加水分解性を有する有機ケイ素化合物としては、分子中に少なくとも2個、好ましくは2~30個、特に3~15個の≡Si-O-Rで示されるケイ素原子に結合したアルコキシ基、置換アルコキシ基又は

7

アルケニルオキシ置換アルコキシ基 (Rは炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ置換アルキル基又はアルケニル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、イソブテニル基、2-ブテニル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシジメチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。)を有するシラン又はその重合物 (即ちシロキサン化合物) が*



【0028】式中Rはそれぞれ独立に上記規定の通りであり、R²はそれぞれ独立に炭素数1~8、特に1~6の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、上記したR¹と同様の基が例示される。mは0~3の整数であるが、特に0、1又は2であることが好ましい。また、nは分子中に少なくとも2個の≡Si-O-R基を有する限り0~3の整数であるが、特に0、1又は2であることが好ましい。更に、pは0~50、特に0~10の整数である。なお、R³は炭素数1~8、特に2~4の二価炭化水素基であり、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、メチルエチレン基等のアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等のアリーレン基、-Ph-CH₂-, -Ph-CH₂-CH₂-、-CH₂-Ph-CH₂-などが例示される。

【0029】上記有機ケイ素化合物として具体的には、下記化合物を挙げることができる。なお、下記式中Etはエチル基、Prはプロピル基、Viはビニル基を示す (以下、同様)。R'¹Si(OMe)₃、R'²Si(OMe)₂、Si(OMe)₄、R'¹Si(OEt)₃、R'²Si(OEt)₂、Si(OEt)₄、R'¹Si(OC(CH₃)=CH₂)₃ (R'¹はMe、Et、Pr、Ph又はViである。)

(MeO)₃Si-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃、MeO(Si(OMe)₂O)_qSi(OMe)₃ (qは1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10である。)

【0030】加水分解性を有する有機ケイ素化合物の配合量は、上記シラノール基含有オルガノポリシロキサン100部 (重量部、以下同様) に対して0.001~20部、好ましくは0.1~20部、特に0.5~10部が好適であり、配合量が0.1部に満たないと組成物が十分硬化しない場合があり、20部を超えるとシリコンゴム硬化物が硬くなりすぎる。

【0031】加水分解触媒としては、特に加水分解性を有する有機ケイ素化合物の≡Si-O-R基に対して加水分解触媒として機能し得るもの、例えば錫、チタン、アルミニウム等の金属の有機錯体、例えば脂肪酸塩、アルコールなどが好適であり、具体例としては下記の化

8

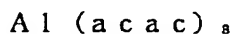
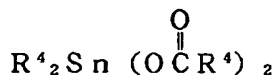
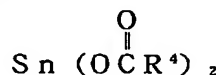
*好適に使用されるものであり、このシランが≡Si-O-R基以外のケイ素原子に結合した有機基を有するものである場合、この有機基は前記したR¹と同様の炭素数1~10、好ましくは1~8の置換又は非置換の一価炭化水素基である。特に、該シラン又はその有機ケイ素化合物としては、下記一般式(2)~(4)で示されるものが好適に用いられる。

【0027】

物が挙げられる。なお、これらの中では、特に反応性や可使時間等の作業性の点から錫の錯体が好ましく使用される。

【0032】

【化2】



【0033】式中、R⁴は炭素数1~20、特に1~15の置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、好ましくはアルキル基、アルケニル基である。また、R⁵は炭素数1~10のアルキル基であり、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。また、acacはアセチルアセトネート基を示す。

【0034】上記加水分解触媒の配合量は、第一成分100部に対して0.001~10部、特に0.1~2部が望ましく、0.001部に満たないと満足な効果が得られない場合があり、10部を超えると経済的に不利となる場合がある。

【0035】本発明の充填材を付加硬化型液状シリコンゴム組成物に使用する場合、アルケニル基等の脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンシロキサン、硬化触媒が必須成分であり、この組成物に上記充填材を配合することになる。

【0036】この場合、脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンは通常付加硬化型シリコンゴムの主原料として使用されている公知のオルガノポリシロキサンであり、25℃での粘度が10~10,000cPであり、一般式R⁶_nSiO_{4-n}で示される1分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも2個含有するジオルガ

ノポリシロキサンである。ここで、 R^6 はビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等の炭素数2~8のアルケニル基などの脂肪族不飽和基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等から選択されるハロゲン置換一価炭化水素基である。aは1, $8 < a < 2.2$ を表わす。また、各置換基は異なっている場合であってもよい。更に、このオルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、 $R^6SiO_{3/2}$ 単位或いは $SiO_{4/2}$ 単位を含んだ分岐状であってもよい。ケイ素原子の置換基は基本的には上記のいずれであってもよいが、脂肪族不飽和基としては、好ましくはビニル基、その他の置換基としてはメチル基、フェニル基の導入が望ましい。このオルガノポリシロキサンは従来公知の方法によって製造することができる。一般的にはオルガノシクロシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。

【0037】オルガノハイドロジェンシロキサンは、脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンと反応し、架橋剤として作用するものであり、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造等各種のものが使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子を含むものとする必要がある。この化合物の水素以外のケイ素原子に結合する置換基は脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサン成分のオルガノポリシロキサンにおける置換基と同様である。このものは従来公知の方法で製造することができる。一般的にはオクタメチルシクロテトラシロキサン及び/又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと末端基となり得るヘキサメチルジシロキサン或いは1, 1'-ジハイドロ-2, 2', 3, 3'-テトラメチルジシロキサン単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10℃~+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0038】この成分の添加量は脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサン成分100部に対して0.5~30部が望ましい。添加量が30部を超えるとケイ素原子に直結した水素原子が過剰となり、発泡の原因となったり、硬化後の物性が硬くなりすぎたり、柔らかくなりすぎたりしてエラストマーとしての十分な特性を得ることができるなくなる。

【0039】硬化触媒の白金もしくは白金族化合物は、上記した脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンシロキサンの付加硬化反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒として使用されるものであるが、これは公知のものを使用できる。具体的には白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸

のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類等との錯体などが例示される。なお、この添加量は希望する硬化速度に応じて適宜増減すればよいが、通常は組成物に対して白金金属量で1~2, 000ppm、好ましくは1~200ppmの範囲である。

【0040】更にこれらの材料を実用に供するため、硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物などを使用しても差し支えない。

【0041】また、この硬化性シリコン組成物に接着性を付与する場合、硬化を妨げないような接着付与成分を添加することができる。添加量は20部以下、好適には10部以下である。添加量が多すぎると硬化物の物性が低下する場合がある。

【0042】更に、縮合型、付加型を問わず、本発明の効果を妨げない量の補強性シリカ充填材、又は石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性の充填材、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガ、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤等の添加も可能である。更に導電安定性を向上させる目的でこれらの組成物に球状や樹枝状銀を添加、或いは粉状、ウイスカー状、ストラクチャーの発達したカーボンブラック、グラファイト等を添加することも任意である。

【0043】また、シリコン樹脂組成物、シリコンゲル組成物なども公知の組成に調製することができ、シリコン組成物の組成は特に制限されない。

【0044】このようなシリコン組成物の用途としては、従来エポキシ樹脂導電接着剤の使用されている電子部品の基板への固定の際に、半田付けのような高熱をかけられない場合などに使用される。例えば水晶振動子の固定、IC、LED、LSIチップのセラミック基板等のリードフレームへの固定、その他の導電性を必要とする部分に使用することができる。

【0045】

【発明の効果】本発明の導電性充填材は、シリコン組成物などに配合した場合、優れた流動性、硬化性、導電性、耐熱性を与え、耐熱性の良好な導電性樹脂を得るための出発原料として非常に有用である。また、かかる導電性充填材を配合したシリコン組成物は、耐熱性の良好な導電性材料として有用である。

【0046】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具

体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0047】〔実施例、比較例〕表1のAg. No. 1, 2, 3に示す銀粒子は以下の方法によって得た。還元法によって得られた銀粉500gを使用し、これに表1に示したA, B, Cの処理剤をそれぞれ500g加えて常温(25℃)でボールミルにより機械的粉碎を行った。得られた処理スラリーを溶剤を用いて余剰のA, B, C成分を濾過除去したのち、100℃で減圧乾燥し、目的のシリコーン処理銀粉を得た。これらの性状は*10

*表1に示した通りである。

【0048】4は市販品(福田金属箔粉工業(株)製、商品名AGC-B)である。5はシリコーンバインダーの代わりにステアリン酸エチルを用いてAg. No. 1, 2, 3と同様の処理を行ったものである。6は市販品(株式会社特力化学研究所製、商品名G-1)の無処理のアトマイズ法によって得た球状銀粉である。

【0049】

〔表1〕

Ag. No.	バインダー被覆銀粒子				バインダー
	形状	外観	平均粒径(μm)	比表面積(m ² /g)	
1	フレーク状	銀白色	2.8	0.59	A
2	"	"	2.5	0.59	B
3	"	"	2.3	0.78	C
4	"	"	2.3	0.59	ステアリン酸
5	"	"	2.8	0.68	ステアリン酸エチル
6	球状(アトマイズ粉)	褐色	3.5	-	-

A: 末端トリメチルシリルジメチルシロキサン、粘度5,000cs(25℃)、信越化学工業(株)製KF-96

B: Aに末端トリメチルシリルメチルヒドロジェンシロキサン(メチルヒドロジェンシロキサン単位の数: 平均で約40個)、信越化学工業(株)製KF-99を10重量%添加したもの

C: Aに下記シロキサン

※HO-SiMe₂O-(SiMe₂O)₁₀-SiMe₂OH

を10重量%添加したもの

【0050】次に、下記組成のシリコーン組成物Sx 1. 及びSx 2. に表2に示す量で上記バインダー被覆銀粒子を添加し、下記の条件で硬化させると共に、硬化直後及び耐熱試験後(150℃, 300時間)の物性を

※30 調べた。結果を表2に示す。

Sx 1. 付加硬化型シリコーン組成物(Vi=ビニル基、Me=メチル基を示す)

ViMe₂SiO-(SiMe₂O)₃₀₀-SiMe₂Vi 100部
Me₃SiO-(SiMe₂O)₅₀-(SiMeHO)₅₀-SiMe₃ 5部

Ptの1, 2-ジビニル-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシロキサン錯体
白金原子として5ppmとなる量

50%エチルシクロヘキサノール/トルエン溶液 0.05部
Me₃SiO-(SiMe₂O)₂₀-(SiMeHO)₅-(SiMe(CH₂CH₂Si(OMe)₃)O)₂-SiMe₃ 1.5部

硬化条件は150℃/30分

Sx 2. 縮合硬化型シリコーン組成物(Ph=フェニル基、Me=メチル基を示す)

HO-SiMe₂O-(SiMe₂O)₂₅₀-SiMe₂-OH 100部
HO-SiMe₂O-(SiMe₂O)₁₀-SiMe₂-OH 5部

Ph-Si(OMe)₃ 8.5部

ジブチル錫ジラウレート 1部

硬化条件は25℃/3日

【0051】

〔表2〕

		実 施 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sx. No.		1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
Ag. No.		1	1	2	2	3	3	1	1	2	2	3	3
銀粒子添加量 (部/Sx.100部)		400	600	400	600	400	600	400	600	400	600	400	600
硬化直後	粘度 (P)	610	850	200	320	380	470	860	1210	630	860	730	980
	Hs (JIS-A)	65	79	59	75	64	75	35	42	32	39	35	44
	Ts (kgf/cm ²)	6	5	8	8	6	5	8	9	7	7	9	9
	ρ_v ($\times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	12	5	1	0.4	13	5	5	2	6	2	6	2
耐熱後	Hs (JIS-A)	70	80	61	77	68	79	37	46	38	45	40	45
	Ts (kgf/cm ²)	7	7	8	8	8	7	7	10	9	9	9	10
	ρ_v ($\times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	14	6	0.9	0.5	14	5	5	2	5	3	4	2
		比 較 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sx. No.		1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
Ag. No.		4	4	5	5	6	6	4	4	5	5	6	6
銀粒子添加量 (部/Sx.100部)		400	600	400	600	400	600	400	600	400	600	400	600
硬化直後	粘度 (P)	700	970	660	920	3560	—	620	760	620	870	2400	—
	Hs (JIS-A)	—	—	40	60	75	—	20	24	50	62	35	—
	Ts (kgf/cm ²)	—	—	5	4	3	—	2	3	6	8	3	—
	ρ_v ($\times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	—	—	6	3	25	—	120	80	4	3	14	—
耐熱後	Hs (JIS-A)	—	—	20	22	78	—	25	46	54	66	40	—
	Ts (kgf/cm ²)	—	—	1	1	4	—	1	1	1	1	6	—
	ρ_v ($\times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	—	—	3	2	10	—	18	9	6	3	6	—

【0052】表2の結果より、Ag. 1～Ag. 3は、流動性、硬化性、導電性、耐熱性のいずれにおいても問題なく、特にAg. 2を用いたものの導電性は非常に良好である。これに対し、ステアリン酸処理のAg. 4は、付加型シリコンゴム組成物に使用した場合、硬化阻害を起こし、未硬化であるため、硬化後物性は得られない。縮合型シリコンゴム組成物に使用した場合にも硬化不十分である。また、ステアリン酸エチル処理のA

g. 5は、初期特性を満足することはできるが、耐熱時にステアリン酸エチルの酸化によりシリコンゴムの特性が失われている。更に、非被覆球状銀粒子のAg. 6の600部は充填限界を越えおり、粘度測定不可である。充填性に劣り粘度が非常に高くなっている。

【0053】以上のことから、本発明のシリコン化合物被覆銀粒子及びこれを配合した硬化性シリコンゴム組成物が優れていることがわかる。

(9)

特開平8-302196

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// H01B 1/22

識別記号

庁内整理番号

F I

H01B 1/22

技術表示箇所

A

THIS PAGE BLANK (USPTO)